

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-268364

(43)Date of publication of application : 14.10.1997

(51)Int.Cl.

C23C 8/26

(21)Application number : 09-014019

(71)Applicant : DAIDO HOXAN INC

(22)Date of filing : 28.01.1997

(72)Inventor : TAWARA MASAOKI  
SENBOKUTANI HARUO  
KITANO KENZO  
HAYASHIDA TADASHI

(30)Priority

Priority number : 08 14365 Priority date : 30.01.1996 Priority country : JP

(54) METHOD FOR CARBURIZING TREATMENT FOR AUSTENITIC STAINLESS STEEL AND AUSTENITIC STAINLESS STEEL PRODUCT OBTAINED THEREBY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for carburizing treatment for austenitic stainless steel by which its surface hardness can be improved without deteriorating the strength of a base metal and, moreover, a hard surface layer having corrosion resistance higher than that of the base metal can be formed.

SOLUTION: This is a method for carburizing treatment for austenitic stainless steel in which, prior to carburizing treatment, austenitic stainless steel is held in a heating state in an atmosphere of gaseous fluorine, next, the temp. at the time of carburizing treatment is set to 400 to 680° C, and then, the carburizing treatment is executed. The austenitic stainless steel is composed of stable austenitic stainless steel contg. 1 to 6% molybdenum or stable austenitic stainless steel contg. 13 to 25% chromium, and a carburizing hardened layer having corrosion resistance higher than that of the base metal is formed by the carburizing treatment.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3064938

[Date of registration] 12.05.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-268364

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 2 3 C 8/26

識別記号

庁内整理番号

F I

C 2 3 C 8/26

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-14019

(22) 出願日 平成9年(1997)1月28日

(31) 優先権主張番号 特願平8-14365

(32) 優先日 平8(1996)1月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000126115

大同ほくさん株式会社

北海道札幌市中央区北3条西1丁目2番地

(72) 発明者 田原 正昭

大阪府高槻市郡家新町31番14号

(72) 発明者 仙北谷 春男

大阪府富田林市藤沢台1丁目3-306-404

(72) 発明者 北野 憲三

大阪府河内長野市小山田町1498-1

(72) 発明者 林田 忠司

兵庫県西宮市育木町14番25号

(74) 代理人 弁理士 西藤 征彦

(54) 【発明の名称】 オーステナイト系ステンレスに対する浸炭処理方法およびそれによって得られたオーステナイト系ステンレス製品

(57) 【要約】

【課題】母材の強度を低下させることなく、表面硬度を大幅に向上させ、しかも、母材以上の耐食性を備えた硬質表面層を形成することのできるオーステナイト系ステンレスに対する浸炭処理方法を提供する。

【解決手段】浸炭処理に先立って、フッ素系ガス雰囲気下でオーステナイト系ステンレスを加熱状態で保持し、ついで浸炭処理の際の温度を400～680℃の温度に設定して浸炭処理するオーステナイト系ステンレスに対する浸炭処理方法であって、上記オーステナイト系ステンレスが、モリブデンを1～6%含有する安定型オーステナイト系ステンレスもしくはクロムを13～25%含有する安定型オーステナイト系ステンレスであり、上記浸炭処理により母材以上の耐蝕性を有する浸炭硬化層を形成するようにした。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 浸炭処理に先立って、フッ素系ガス雰囲気下でオーステナイト系ステンレスを加熱状態で保持し、ついで浸炭処理の際の温度を400～680℃の温度に設定して浸炭処理するオーステナイト系ステンレスに対する浸炭処理方法であって、上記オーステナイト系ステンレスが、モリブデンを1～6重量%含有する安定型オーステナイト系ステンレスもしくはクロムを13～25重量%含有する安定型オーステナイト系ステンレスであり、上記浸炭処理により母材以上の耐蝕性を有する浸炭硬化層を形成することを特徴とするオーステナイト系ステンレスに対する浸炭処理方法。

【請求項2】 浸炭処理の際の温度が、400～500℃に設定されている請求項1記載のオーステナイト系ステンレスに対する浸炭処理方法。

【請求項3】 フッ素系ガス雰囲気下における上記加熱が、オーステナイト系ステンレスを250～500℃の温度範囲にして行われる請求項1または2記載のオーステナイト系ステンレスに対する浸炭処理方法。

【請求項4】 浸炭処理ののち、酸洗処理を行う請求項1～3のいずれか一項に記載のオーステナイト系ステンレスに対する浸炭処理方法。

【請求項5】 母材が、モリブデンを1～6重量%含有する安定型オーステナイト系ステンレスもしくはクロムを13～25重量%含有する安定型オーステナイト系ステンレスから形成され、表面から5～70μmの深さの表面層が炭素原子の浸入によって硬化して浸炭硬化層に形成され、この浸炭硬化層の硬度がマイクロビッカース硬度で500～1050(Hv)に形成され、上記浸炭硬化層が、クロム炭化物粒子が存在しないオーステナイト相から形成され、母材以上の耐蝕性を有することを特徴とするオーステナイト系ステンレス製品。

【請求項6】 浸炭硬化層中の最大炭素濃度が1.2～2.6重量%である請求項5記載のオーステナイト系ステンレス製品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オーステナイト系ステンレスに対して浸炭処理を施し、その表面を硬質化するとともに、耐蝕性を向上させる浸炭処理方法およびそれによって得られたオーステナイト系ステンレス製品に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】オーステナイト系ステンレスは、高耐蝕性および高装飾性を有するため、広く使用されている。例えば、ボルト、ナット、ねじ、ワッシャ、ピン等のファスナー類は、上記特性に鑑み、オーステナイト系ステンレス材料によって構成されている。また、食品機械や化学プラント、原子力分野等の高耐蝕性を要求される分野の機械、設備においては、各種のシャフト類、インペ

ラー、金型、ばね、チェーン、バルブ部品等、多様な機械部品にオーステナイト系ステンレス製品が適用されている。しかしながら、上記のようなオーステナイト系ステンレス製品の多くは、一般の炭素鋼材と異なり、それ自体の材料強度を最終形状に仕上げるまでの中間加工工程における強化によって高めることが行われている。例えば、プレス加工、押し出し成形加工、パンチング加工等に代表される冷間、温間の加工によってオーステナイト系ステンレス自体の結晶構造を緻密化させ、いわゆる加工硬化により材料強度の向上が図られている。このような中間加工工程での材料強化では、ボルト、ナット等においてはその形状に起因する制約があり、押し出し成形加工等においては金型コスト等に起因する制約があることから、その強化の程度におのずと限界が生ずる。したがって、ボルト、ナット、ねじ等のファスナー類やポンプシャフト、ベアリング、ばねのようなオーステナイト系ステンレス製品に、特別に表面剛性や焼付防止機能が要求される時には、①硬質クロムメッキやNi-P等の湿式メッキを施したり、②物理蒸着(physical vapor deposition, PVD)等の皮膜コーティングを施したり、③窒化、浸炭のような浸透硬化処理を施すこと等が行われている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のような湿式メッキや、PVD等のような皮膜コーティングでは、製品表面に形成された皮膜の剥離等が生じ、製品寿命がかえって短くなるという問題を生じる。そこで、浸炭のような浸透硬化処理の適用が検討される。

【0004】上記浸透硬化処理のうち、窒化処理は、オーステナイト系ステンレス材料の表面から内部に窒素原子を浸透させて、その表面に硬質窒化層を形成させるという方法である。ところが、この方法では、製品の表面硬度は向上するものの、肝心の耐蝕性が低下するという大きな問題がある。すなわち、窒化硬化層中では、オーステナイト系ステンレス材料自体が含有しているクロム原子(このクロム原子によって耐蝕性の向上が実現される)が、CrN、Cr<sub>2</sub>Nというクロム窒化物となって消費され、母材中の固溶クロム量が低下することにより耐蝕性が低下するものと考えられる。さらに、この窒化物の生成によって、製品の表面が膨れたり、表面粗度が悪くなったり、あるいは、磁性を帯びる等の問題も生ずる。

【0005】また、上記浸透硬化処理の他の方法としては、浸炭法が存在する。従来からよく行われている浸炭法は、製品の表面を炭素分を含有するガスと接触させ、表層部に炭素原子を浸透させ、硬質な浸炭層を形成させるものである。このような浸炭法においては、炭素原子の浸透速度と固溶限度を考慮し、一般に、鉄のA<sub>1</sub>変態点である700℃以上の温度で処理が行われる。しかし、この場合には、鉄の再結晶温度をはるかに越えた温

度(鉄の再結晶温度は略450℃)に長時間保持されることとなり、加工硬化によって強化されたオーステナイト系ステンレスの母材が再結晶等によって軟化し、製品強度が著しく低下するという大きな欠点がある。しかも、上記のような高温でオーステナイト系ステンレスに浸炭すると、浸炭層にクロム炭化物が析出し、オーステナイト系ステンレスの固溶クロム成分が炭化物の生成に消費されることから、母材中の固溶クロム量が低下し、著しい耐蝕性の低下を招くという問題もある。したがって、オーステナイト系ステンレスに対する浸炭処理は、現在までのところ全く行われていないのが実情である。

【0006】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、母材の強度を低下させることなく、表面硬度を大幅に向上させ、しかも、母材以上の耐蝕性を備えた硬質表面層を形成することのできるオーステナイト系ステンレスに対する浸炭処理方法およびそれによって得られたオーステナイト系ステンレス製品の提供をその目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明のオーステナイト系ステンレスに対する浸炭処理方法は、浸炭処理に先立って、フッ素系ガス雰囲気下でオーステナイト系ステンレスを加熱状態で保持し、ついで浸炭処理の際の温度を400～680℃の温度に設定して浸炭処理するオーステナイト系ステンレスに対する浸炭処理方法であって、上記オーステナイト系ステンレスが、モリブデンを1～6重量%含有する安定型オーステナイト系ステンレスもしくはクロムを13～25重量%含有する安定型オーステナイト系ステンレスであり、上記浸炭処理により母材以上の耐蝕性を有する浸炭硬化層を形成することを要旨とする。

【0008】また、本発明のオーステナイト系ステンレス製品は、母材が、モリブデンを1～6重量%含有する安定型オーステナイト系ステンレスもしくはクロムを13～25重量%含有する安定型オーステナイト系ステンレスから形成され、表面から5～70μmの深さの表面層が炭素原子の浸入によって硬化して浸炭硬化層に形成され、この浸炭硬化層の硬度がマイクロビッカース硬度で500～1050(HV)に形成され、上記浸炭硬化層が、クロム炭化物粒子が存在しないオーステナイト相から形成され、母材以上の耐蝕性を有することを要旨とする。

【0009】本発明者らは、オーステナイト系ステンレスに対する表面硬度を向上させるため、一連の研究を重ねる過程で、浸炭処理に際し、フッ素系ガスで前処理すると、オーステナイト系ステンレスに対し、鋼のA<sub>1</sub>変態点以下の温度での浸炭処理が可能になるのではないかと着想し、これに基づき一連の研究を重ねた。この研究の過程で、前記の着想のように、浸炭処理に先立ち、または、浸炭処理と同時に、フッ素系ガスで処理すると、

従来、不可能視されていたステンレスへの浸炭処理が可能になるのであり、特に、その浸炭処理の温度も従来のような700℃以上の高温ではなく、680℃以下の温度、好適には500℃よりも低温側においても、効果的に浸炭することができることを見いだした。そして、さらに研究を重ね、上記オーステナイト系ステンレスとして安定型ステンレスを用いることにより、浸炭前の中間加工によってもフェライトが析出せず、オーステナイト単相の状態が維持されることから、浸炭層の硬度が高くかつ均一で、しかも、浸炭品には磁性が生じないことを見いだした。しかも、上記安定型ステンレスのなかでも、モリブデンを1～6重量%含有する安定型ステンレスもしくはCrを13～25重量%含有する安定型ステンレスであれば、得られる浸炭層が母材以上の耐蝕性を発揮することを突き止め、本発明に到達した。ここで、安定型ステンレスとは、常温において、所定の製品形状に加工を行っても金属組織的にフェライトが生成せず、完全にオーステナイト相を呈するステンレスをいう。

【0010】このように、母材以上の耐蝕性を有する浸炭層が得られる理由については、現状では明らかではないが、浸炭によって表層部に形成されたC濃化層に由来した、障壁バンドが形成され、金属イオンの拡散が阻止されるのが一因と推察される。そして、このようにすることにより、オーステナイト系ステンレス製品の表面から5～70μmの深さの表面層が浸炭硬化層に形成され、この浸炭硬化層の硬度が、マイクロビッカース硬度で500～1050HVに形成される。しかも、上記浸炭硬化層は、クロム炭化物が析出しないオーステナイト相からなり、この浸炭硬化層は、母材以上の高度の耐蝕性を発揮することを突き止めたのである。また、この浸炭によって得られる製品は、従来、窒化処理で問題になっていた、表面の膨れや、表面粗度の悪化等の難点も生じない。

【0011】上記モリブデンは、浸炭硬化層の耐食性向上に寄与すると考えられるが、フェライト安定化元素として知られているように、オーステナイト系ステンレスのオーステナイト相の安定化に対しては阻害要因となる。このため、モリブデンを多量に添加すると、NiやN等のオーステナイト安定化元素の添加量を増大させる必要があり、原料コストや製造コストのアップに結びつくことから、できるだけ少ない方がよい。したがって、本発明では、モリブデンを1～6重量%含有する安定型オーステナイト系ステンレスが用いられるが、コスト面を重視すると、SUS316系として規格化されている材料のように、1.0～3重量%程度の添加量とすることが望ましい。

【0012】また、本発明において、クロム炭化物粒子が存在しないオーステナイト相とは、金属材料の結晶構造解析に普遍的に使用されるX線回折計(X-Ray Diffraction meter)によって、Cr

$_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  等の結晶質の炭化物が確認できないオーステナイト相をいう。すなわち、オーステナイト系ステンレスの基相であるオーステナイト相 ( $\gamma$ -相) は、その結晶構造が面心立方格子で格子定数が  $a=3.59\text{\AA}$  であることから、X線回折により特定の回折ピークが得られる。これに対し、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  は、同じ面心立方格子であっても、格子定数が  $a=10.6\text{\AA}$  であり、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$  は、三方晶で格子定数が  $a=14.0\text{\AA}$ ,  $c=4.53\text{\AA}$  であり、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  は、斜方晶で格子定数が  $a=5.53\text{\AA}$ ,  $b=2.821\text{\AA}$ ,  $c=11.49\text{\AA}$  である。このため、これらのクロム炭化物は、上記オーステナイト相とは、結晶構造や格子定数が異なり、上記オーステナイト相で得られる回折ピークとは異なる回折ピークを生じる。したがって、浸炭硬化層にクロム炭化物が存在すると、X線回折によってオーステナイト相単相の場合には見られないクロム炭化物のピークが現出することになる。一方、本発明における浸

$$\text{Cr 当量} = \text{Cr 重量}\% + \text{Mo 重量}\% + 1.5 \times \text{Si 重量}\% + 0.5 \times \text{Nb 重量}\% \quad \dots (1)$$

【0015】

$$\text{Ni 当量} = \text{Ni 重量}\% + 30 \times \text{C 重量}\% + 0.5 \times \text{Mn 重量}\% \quad \dots (2)$$

【0016】なお、本発明において、耐蝕性の判定は、浸炭処理材と未処理の母材素材のサンプルを全く同一の加速腐食環境下に、同一条件で保持し、腐食度を示す指標の有意差をもって行う。ここで、加速腐食環境とは、例えば、塩水噴霧、生理食塩水への浸漬、HCl水溶液等の酸性溶液への浸漬等の環境があげられるが、特に限定されるものではない。

【0017】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態について詳しく説明する。

【0018】本発明は、モリブデンを1~6重量%含む安定型オーステナイト系ステンレスもしくはCrを13~25重量%含有する安定型オーステナイト系ステンレスに対して、フッ素ガスを用いて前処理したのち、もしくは、前処理と同時に、浸炭処理を施す。

【0019】上記安定型オーステナイト系ステンレスとしては、例えば、モリブデンを1~3重量%含有するSUS316, SUS316L, SUS317の他、さらに5~6重量%までのモリブデンを添加し、オーステナイト安定化元素であるNを0.1~0.4重量%、Niを22~25重量%まで含有するステンレスや、モリブデンを含まず、Crを13~25重量%、Niを8~22重量%程度含有するSUS304, SUS310等のオーステナイト系ステンレス材料等があげられる。本発明では、これらを母材という。

【0020】上記安定型オーステナイト系ステンレスにおけるモリブデンの添加量は、浸炭硬化層の耐食性向上の観点から、1~6重量%の範囲が好ましいが、上述したように、コスト面を重視すると、1~3重量%の範囲

炭硬化層は、クロム炭化物が存在せず、炭素原子が侵入固溶して母相のオーステナイト相の格子が等方に歪み膨張したオーステナイト相となっていることから、X線回折によってもクロム炭化物のピークが現れない。

【0013】また、本発明において安定型ステンレスとは、上述したように、常温において、所定の製品形状に加工を行っても金属組織的にフェライトが生成せず、オーステナイト相を呈するステンレスをいい、図4に示す、Cr当量とNi当量の関係図 (Schaefflerの状態図) において、上記Cr当量およびNi当量に図に示す領域 (A) の範囲内にある組成のステンレスをいう。なお、ここで、Cr当量およびNi当量は、それぞれ下記の式 (1) および (2) によって表される数値をいう。

【0014】

【数1】

【数2】

がより好ましい。

【0021】このような安定型オーステナイト系ステンレス材料は、ボルト、ナット、ねじ、ワッシャー、ピン等のようなファスナー類等に多く使用される。本発明において、オーステナイト系ステンレス製品とは、上記のようなファスナー類を含む他、チェーン類、時計のケース、紡績用の杼 (シャトル) の先端、微細な歯車、ナイフ等の他、幅広い産業分野で使用される機械部品を含むものとする。

【0022】つぎに、上記のようなオーステナイト系ステンレスに対し、浸炭処理に先立って、フッ素系ガス雰囲気下でフッ化処理が行われる。なお、上記フッ化処理は、浸炭処理と同時にしてもよい。このフッ化処理には、フッ素系ガスが用いられる。上記フッ素系ガスとしては、 $\text{NF}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{ClF}_3$  等からなるフッ素化合物ガスがあげられ、これらは、単独でもしくは2種以上併せて使用される。また、これらのガス以外に、分子内にフッ素 (F) を含む他のフッ素系ガスも上記フッ素系ガスとして用いることができる。また、このようなフッ素化合物ガスを熱分解装置で熱分解させて生成させた  $\text{F}_2$  ガスや、あらかじめ作られた  $\text{F}_2$  ガスも上記フッ素系ガスとして用いることができる。このようなフッ素化合物ガスと  $\text{F}_2$  ガスとは、場合によって混合使用される。そして、上記フッ素化合物ガス、 $\text{F}_2$  ガス等のフッ素系ガスは、そのみで用いることもできるが、通常は  $\text{N}_2$  ガス等の不活性ガスで希釈されて使用される。このような希釈されたガスにおけるフッ素系ガス自身の濃度は、容量基準で、例えば、10000~100

000ppmであり、好ましくは20000~70000ppm、より好ましくは、30000~50000ppmである。このフッ素系ガスとして最も実用性を備えているのは $\text{NF}_3$ である。上記 $\text{NF}_3$ は、常温でガス状であり、化学的安定性が高く取扱いが容易である。このような $\text{NF}_3$ ガスは、通常、上記 $\text{N}_2$ ガスと組み合わせ、上記の濃度範囲内で用いられる。

【0023】上記フッ化処理についてより詳しく述べると、本発明では、まず、炉内にバージン（未処理）のオーステナイト系ステンレスを入れ、上記濃度のフッ素系ガス雰囲気下に、加熱状態で保持し、フッ化処理する。この場合、加熱保持は、オーステナイト系ステンレス自体を、例えば、250~600℃、好適には、250~500℃の温度に保持することによって行われる。上記フッ素系ガス雰囲気中での上記オーステナイト系ステンレスの保持時間は、通常は、十数分~数十分に設定される。オーステナイト系ステンレスをこのようなフッ素系ガス雰囲気下で処理することにより、オーステナイト系ステンレスの表面に形成された、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を含む不動態皮膜がフッ化膜に変化する。このフッ化膜は、上記不動態皮膜に比べ、浸炭に用いる炭素原子の浸透を容易にすると予想され、オーステナイト系ステンレスの表面は、上記フッ化処理によって炭素原子の浸透の容易な表面状態になるものと推測される。

【0024】つぎに、上記のようなフッ化処理を行った後、浸炭処理を行う。浸炭処理は上記オーステナイト系ステンレス自体を400~680℃の温度、好適には400~600℃の温度、より好適には400~500℃の温度に加熱し、 $\text{CO}+\text{H}_2$ 混合ガスからなる浸炭用ガス、または、 $\text{RX}$ 〔 $\text{RX}$ の成分は、 $\text{CO}$ ：23体積%+ $\text{CO}_2$ ：1体積%+ $\text{H}_2$ ：31体積%+ $\text{H}_2\text{O}$ ：1体積%+残部： $\text{N}_2$ 〕ガスからなる浸炭用ガス等を用い、炉内を浸炭用ガス雰囲気にして行われる。このように、本発明では、浸炭処理をオーステナイト系ステンレスの芯部の軟化・溶体化を生起させない低温で行うのである。なお、浸炭用ガスとして $\text{CO}+\text{H}_2$ 混合ガスを用いる場合には、上記 $\text{CO}+\text{H}_2$ 混合ガスの濃度は、 $\text{CO}$ が2~10体積%、 $\text{H}_2$ が30~40体積%、残部 $\text{N}_2$ が好ましい。

【0025】上記のようなフッ化処理および浸炭処理は、例えば、図1に示すような金属製のマッフル炉で行われる。すなわち、このマッフル炉内において、まずフッ化処理をし、ついで浸炭処理を行う。図1において、1はマッフル炉、2はその外殻、3はヒータ、4は内容器、5はガス導入管、6は排気管、7はモーター、8はファン、11は金網製のかご、13は真空ポンプ、14は排ガス処理装置、15、16はポンペ、17は流量計、18はバルブである。このマッフル炉1内に、オーステナイト系ステンレス製品10を入れ、ポンペ16を流路に接続し $\text{NF}_3$ 等のフッ素系ガスを上記マッフル炉

1内に導入して加熱しながらフッ化処理をし、ついで排気管6からそのガスを真空ポンプ13の作用で引き出し、排ガス処理装置14内で無毒化して外部に放出する。つぎに、ポンペ15を流路に接続しマッフル炉1内に先に述べた浸炭用ガスを導入して浸炭処理を行い、その後、排気管6、排ガス処理装置14を経由してガスを外部に排出する。この一連の作業によりフッ化処理と浸炭処理がなされる。

【0026】このように処理することにより、オーステナイト系ステンレスの表面に「炭素」の拡散浸透層（浸炭硬化層）が深く均一に形成される。この浸炭硬化層は、母相であるオーステナイト相中に、多量の炭素原子が固溶して格子歪を起こした状態となっており、母材に比べて著しく硬度の向上を実現し、しかも母材以上の耐蝕性を発揮する。

【0027】代表的なオーステナイト系ステンレスであるSUS316板片をサンプルとして用い、これを図1に示すマッフル炉1内に入れてフッ化処理および浸炭処理を行った。すなわち、まず、 $\text{NF}_3+\text{N}_2$ （ $\text{NF}_3$ ：10体積%、 $\text{N}_2$ ：90体積%）のフッ素系ガス雰囲気下において、350℃で20分間フッ化処理し、ついで、上記フッ素系ガスを炉から排出したのち、浸炭用ガスである $\text{CO}+\text{CO}_2+\text{H}_2$ 混合ガス（ $\text{CO}$ ：38体積%+ $\text{CO}_2$ ：2体積%+ $\text{H}_2$ ：60体積%）を炉内に導入し、450℃で18時間保持し、浸炭処理した。その結果、SUS316板材の表面に、表面硬度 $\text{Hv}=850$ （芯部 $\text{Hv}=220\sim 230$ ）、深さ20 $\mu\text{m}$ の浸炭硬化層が形成された。この浸炭硬化層が形成されたサンプルをJIS 2371の塩水噴霧試験に供したところ、480時間を越えても全く発錆しなかった。さらに、上記浸炭硬化層は、ステンレス組織の耐腐食試験に用いられるビルラ試薬（酸性ピクリン酸アルコール溶液）でもエッチングされず、王水によってかろうじてエッチングされた。しかも、上記硬化サンプルは、表面粗度もほとんど悪化せず、膨れによる寸法変化ならびに磁性も生じていなかった。

【0028】そして、本発明者らは、オーステナイト系ステンレス片の種類、浸炭処理温度等を種々に組み合わせてさらに調査した結果、浸炭処理温度が680℃を越えると、上述のように、オーステナイト系ステンレスの芯部の軟化が極端に生じやすくなるうえ、硬化層の耐蝕性が大幅に低下することを確認した。すなわち、耐蝕性の見地からいえば、浸炭処理温度は680℃以下が好ましく、さらに好適には500℃以下に設定すると、より好結果がもたらされる。また、これよりも好ましい浸炭処理温度は、400~500℃である。

【0029】本発明においては、浸炭処理の温度が高くなり、特に450℃を越えると、たとえわずかでも $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 等の炭化物が浸炭硬化層の表面に析出するという現象が生じる。しかし、このような場合であっても、そ

の浸炭処理品を $\text{HF} + \text{HNO}_3$  溶液、 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  溶液等の強酸に浸漬して酸洗することにより、上記析出炭化物が除去され、母材以上の耐蝕性と、通常は、ビッカース硬度 $\text{Hv} = 850$ 以上の高い表面硬度が確保される。すなわち、上記のように浸炭処理されたオーステナイト系ステンレス製品は、その表面に形成された浸炭硬化層の表面が浸炭によって黒色になるとともに、浸炭雰囲気中に存在する少量の酸素原子により、上記浸炭硬化層の最表面層に鉄系内部酸化層が形成される場合がある。しかし、このような内部酸化層は、上述の、 $\text{HF} + \text{HNO}_3$  溶液、 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  溶液等の強酸に浸漬して酸洗し、上記析出炭化物を除去することにより除去でき、酸洗による除去後は、母材以上の耐蝕性と、 $\text{Hv} = 850$ 以上の表面硬度とが確保される。そして、上記強酸への浸漬処理によって、内部酸化層が除去されたオーステナイト系ステンレス製品は、浸炭処理を施す前と同様の光輝状態を示すようになる。図2に示すX線回折チャートCは、SUS316板材を $480^\circ\text{C}$ で浸炭処理をした後、濃度5体積% $\text{HF} + 15$ 体積% $\text{HNO}_3$  溶液の強酸に20分間浸漬して酸洗した処理品のX線回折チャートであり、上記炭化物は全く観察されていないことがわかる。

【0030】これについてより詳しく述べる。すなわち、浸炭処理後に、その処理品の表面をよく観察すると、最表面層において、表面から深さ $2 \sim 3 \mu\text{m}$ に暗色を呈する層が存在し、これがオーステナイト系ステンレスの内部酸化層であることがX線回折によって確かめられたのである。これは、つぎのように考えられる。すなわち、 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ の範囲での $\text{CO}$ を含む雰囲気下では、浸炭反応( $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ )と $\text{Fe}$ の酸化反応( $4\text{CO}_2 + 3\text{Fe} \rightarrow 4\text{CO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ )とが同時に共存して起こりうる領域であり、このために浸炭処理により上記内部酸化層が形成されたものと考えられる。このようなオーステナイト系ステンレスの内部酸化層は、 $700^\circ\text{C}$ 以上の温度で処理する従来の浸炭処理法ではみられなかったものである。

【0031】例えば、 $480^\circ\text{C}$ で12時間浸炭処理を行ったSUS316L(C含量:0.02重量%, Cr含量:17.5重量%, Ni含量:12.0重量%, Mo含量:2.0重量%)系ソケットボルト、ならびにワッシャの例で述べると、硬化層深さは $30 \mu\text{m}$ 、表面硬度はマイクロビッカースで $\text{Hv} = 910$ を示したが、表面は黒色であった。つぎに、これら黒色の浸炭処理品を $50^\circ\text{C}$ に加温した5体積% $\text{HF} + 25$ 体積% $\text{HNO}_3$  溶液に20分間浸漬して酸洗した後、ソフトブラストをかけることにより、ほぼ浸炭処理を施す前の光輝状態の外観が得られた。これをJIS 2371の塩水噴霧試験に供したところ、2000時間を過ぎても全く発錆せず、さらに、有機、無機の耐酸試験並びに生理食塩水に対する溶出試験では、母材以上の耐蝕性を発揮することが確

認されたのである。

【0032】上記酸洗に用いる処理液としては、特に限定されるものではなく、フッ酸、硝酸、塩酸、硫酸等各種のものが用いられる。これらは、単独で用いてもよいが、上述したように、硝酸+フッ酸、硝酸+塩酸、硫酸+硝酸等の混合液として用いることもできる。また、これらは常温で用いることもできるが、高温溶液として用いてもよい。さらに、硝酸、硫酸等の電解溶液を使用した電解処理を行ってもよい。

【0033】このように、本発明の浸炭処理によれば、処理品は、オーステナイト系ステンレス母材よりも高い耐蝕性を発揮するのであるが、これは、つぎにあげる二つの理由によると考えられる。すなわち、まず第1に、本発明においては、浸炭に先立って、フッ化処理を施すことによって、浸炭処理の際の温度を $680^\circ\text{C}$ 以下の低温で行うことが可能となるのであるが、このような低温による浸炭処理によって、オーステナイト系ステンレス内に存在する固溶クロム成分(これが耐蝕性を発揮する)が $\text{Cr}_7\text{C}_3$ や $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 等の炭化物として析出にくくなって、その析出量が低くなり、それによってオーステナイト系ステンレス内に残存する固溶クロム成分が多くなる。これにより、母材の耐蝕性の低下が防止される。これは、SUS316材を $\text{NF}_3 : 10$ 体積%+ $\text{N}_2 : 90$ 体積%のフッ素系ガス雰囲気下 $300^\circ\text{C}$ で40分フッ化処理したのち、 $\text{CO} : 32$ 体積%+ $\text{CO}_2 : 3$ 体積%+ $\text{H}_2 : 65$ 体積%の浸炭用ガス雰囲気下において $600^\circ\text{C}$ で4時間浸炭処理したもの(X線回折チャートを図3に示す)、 $450^\circ\text{C}$ で16時間浸炭処理したもの(図2に示すX線回折チャートB)の硬化層のX線回折結果を、未処理品(図2に示すX線回折チャートA)のそれと対照することによって裏付けられる。すなわち、図から明らかなように、図3に示す $600^\circ\text{C}$ での浸炭処理品においては、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ のピークがシャープで高い。これは、上記クロム炭化物が比較的多く析出し、オーステナイト系ステンレス内に残存する固溶クロム成分が少なくなっていることを意味する。これに対して $450^\circ\text{C}$ で浸炭処理したもの(図2に示すB)においては、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ のピークがほとんど認められないことから、上記炭化物の析出量が著しく少なく、したがって、オーステナイト系ステンレス内に残存する固溶クロム成分が多く、耐蝕性が高いものとみられる。第2に、モリブデンを1~6重量%含有する安定型ステンレスもしくはクロムを13~25重量%含有する安定型オーステナイト系ステンレスを用いたことから、表層部に形成されたC濃化層に由来した障壁バンドが形成され、金属イオンの拡散が阻止されること、およびオーステナイト系ステンレスの耐酸性の向上に寄与するモリブデン添加の効果等により、浸炭硬化層が母材以上の耐蝕性を発揮するものと考えられる。

【0034】また、浸炭処理品の硬度の向上は、炭素原



子の浸透によるオーステナイト格子歪み発生に起因することが考えられる。これは、450℃での浸炭処理品のX線回折におけるオーステナイト相のピーク位置(図2に示すB)、および480℃で浸炭処理後酸洗品のオーステナイト相のピーク位置(図2に示すC)が、SUS316未処理品のオーステナイト相のピーク位置(図2に示すA)よりも低角度側(左側)にシフトしており、上記浸炭処理品(図2に示すBおよびC)にはオーステナイト格子歪が生じていることが明らかであることから裏付けられる。なお、上記X線回折は、RINT1500装置を用い、50kV、200mA、Cuターゲット、条件下に行った。

【0035】なお、上記浸炭硬化層は、500℃以下の低温領域においては、オーステナイト組織下のCの拡散速度が相当遅いため、厚膜を得るにはかなりの時間を要する。例えば、最も硬化層が厚くなるSUS316L系の場合でも、浸炭処理温度490℃では、処理時間12時間で37μmの浸炭硬化層ができるが、さらに12時間浸炭しても、全浸炭硬化層は49μmにしかない。したがって、70μmを越える硬化層深さを得るためには、70時間以上を要することになる。おそらく、このような長時間処理は経済性を失うであろう。しかし、できるだけ深い硬化層を要求されるドリルタッピングの場合であっても、40μmの硬化層が形成されていれば、厚み2.3tのSPCC(冷延鋼板)が充分ドリリング可能であり、経済性を失わない処理時間の範囲で、有用な浸炭硬化層を得ることができる。

【0036】また、480℃で16時間浸炭処理したもの(D)、450℃で浸炭処理後酸洗したもの(E)、および600℃で浸炭処理したもの(F)の、浸炭硬化層中の炭素濃度のEPMA分析結果をそれぞれ図5~図7に示す。本発明における代表的な温度範囲である480℃で浸炭処理したもの(D)〔図5〕および450℃で処理したもの(E)〔図6〕では、最大炭素濃度は、1.8~2.0重量%に達している。これに対し、600℃で処理したもの(F)〔図7〕においては、最大炭素濃度が1.03重量%と低い。このように、本発明では、浸炭硬化層の炭素濃度が非常に高いことがもうひとつの特徴であり、高硬度の浸炭硬化層が形成される一因となっている。なお、本発明において形成される浸炭硬化層において、炭素濃度が最大になるところは、図5~図7のEPMA分析結果からも明らかなように最表面である。この表面の最大炭素濃度は、浸炭処理の際の雰囲気ガスのカーボンポテンシャルによって変化するが、本発明で好適に実施される温度領域である400~500℃での処理によって形成される浸炭硬化層では、最大炭素濃度が1.2~2.6重量%の範囲をとることが判明している。そして、上記浸炭硬化層中の炭素濃度を、最大が1.7~2.6重量%にしたときには、表面硬度の向上効果が一層大きくなる。

#### 【0037】

【発明の効果】以上のように、本発明は、浸炭処理に先立って、または、浸炭処理と同時に、フッ素系ガス雰囲気下でオーステナイト系ステンレスを加熱状態で保持するため、浸炭処理の際の温度を400~680℃の低温にすることができる。したがって、オーステナイト系ステンレスの有する高い加工性等を全く損なうことなく、高い表面硬度を実現するとともに、母材以上の高い耐蝕性も得ることができる。そして、本発明では、浸炭処理によって上記のような表面硬度を向上させることから、窒化処理によって生じていた表面粗度の悪化現象や、膨れに基づく寸法精度の低下ならびに、磁性を帯びる等の不都合を全く生じない。

【0038】このようにして得られたオーステナイト系ステンレス製品は、オーステナイト系ステンレス製品の表面から5~70μmの深さの表面層が、炭素原子の浸入によって硬化して浸炭硬化層に形成され、この浸炭硬化層の硬度がマイクロビッカース硬度で、500~1180(Hv)、好適には、500~1050(Hv)に形成されている。しかも、上記浸炭硬化層は、クロム炭化物が析出せずオーステナイト相から形成されているため、得られる製品は、最表層部のC濃化バンドの形成により、母材以上の耐蝕性を発揮する。そのため、ボルト、ナット、ねじ等のファスナー類から、一般産業分野において使用される、機械部品、すなわち、各種のシャフト類やインペラー、ベアリング、ばね類、バルブ部品等、多様な機械部品に有用である。また、特に、食品機械、化学プラント、半導体工業等の分野に用いられる機械部品用材料として有望である。

【0039】つぎに、実施例について説明する。

#### 【0040】

【実施例】実施例としてSUS316(Cr含量:17重量%, Ni含量:13.5重量%, Mo含量:2.5重量%, C含量:0.07重量%, 残部:Fe)の圧延板片(2.5t×15×15)およびSUS304(Cr含量:18.5重量%, Ni含量:8.5重量%, C含量:0.08重量%, 残部:Fe)の圧延板片(2.5t×15×15)をそれぞれ複数個準備した。これらの材料の芯部硬度は、SUS316材でHv=220~230、SUS304材でHv=170~180であった。これらの材料を、図1に示す炉で、320℃に加熱した時点で、NF<sub>3</sub>:20体積%+残部:N<sub>2</sub>混合ガスを15分間吹き込んでフッ化処理した後、N<sub>2</sub>ガスによりパージし、480℃に昇温した。ついで、H<sub>2</sub>:31体積%+CO:21体積%+CO<sub>2</sub>:1体積%+残部:N<sub>2</sub>の浸炭性ガスを導入し、その雰囲気中で15時間保持して浸炭処理を行った。さらに続いて、これら処理品を、55℃に加温した3体積%HF+15体積%HNO<sub>3</sub>溶液に30分間浸漬し、クリーニングした。

【0041】これらの浸炭硬化層深さと表面硬度を測定

した結果、SUS316材では、浸炭硬化層深さ $32\mu\text{m}$ 、表面硬度 $H_v=980$ であり、SUS304材では、浸炭硬化層深さ $28\mu\text{m}$ 、表面硬度 $H_v=1080$ であった。

【0042】上記SUS316材およびSUS304材の浸炭品と、それぞれの未処理品の板片をサンプルと

し、このサンプルを、 $50^\circ\text{C}$ に加熱した5体積% $\text{HCl}$ 水溶液に浸漬して3時間経過した後の溶液中の金属イオン溶出濃度を原子吸光分析法により定量し、耐蝕性の評価を行った。その結果を下記の表1に示す。

【0043】

【表1】

		時間 (H)	温度 ( $^\circ\text{C}$ )	金属イオン溶出濃度 (ppm)		
				Fe	Ni	Cr
SUS316	未処理	3	50	198	30	40
	浸炭品	3	50	3.6	0.6	0.4
SUS304	未処理	3	50	720	150	180
	浸炭品	3	50	150	33	28

【0044】上記表1の結果からわかるとおり、SUS316材の浸炭処理品は、未処理材（すなわち母材）よりも格段に良好な耐蝕性を発揮した。また、SUS304材においても、浸炭処理品は、未処理材よりも良好な耐蝕性を発揮した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の浸炭処理に用いる炉の構成図である。

【図2】SUS316未処理品、SUS316板材の浸炭処理を $450^\circ\text{C}$ で行った処理品およびSUS316板材の浸炭処理を $480^\circ\text{C}$ で行った後、強酸浸漬処理を行

った処理品のX線回折チャートである。

【図3】SUS316板材の浸炭処理を $600^\circ\text{C}$ で行った処理品のX線回折図である。

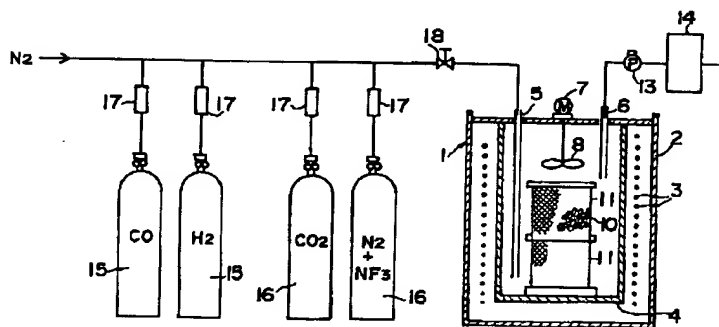
【図4】Cr当量とNi当量の関係を示す線図である。

【図5】SUS316板材に、浸炭処理を $480^\circ\text{C}$ で行った処理品のEPMA分析結果である。

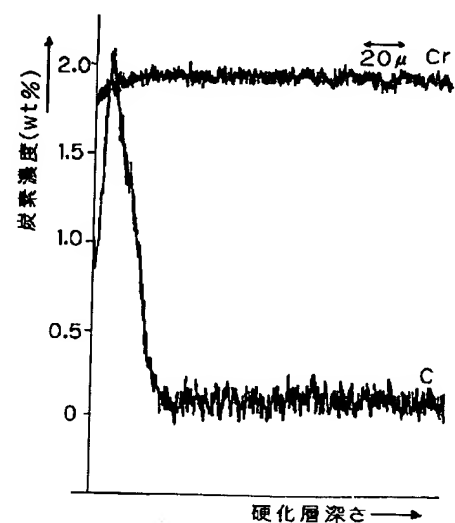
【図6】SUS316板材に、浸炭処理を $450^\circ\text{C}$ で行った処理品のEPMA分析結果である。

【図7】SUS316板材に、浸炭処理を $600^\circ\text{C}$ で行った処理品のEPMA分析結果である。

【図1】

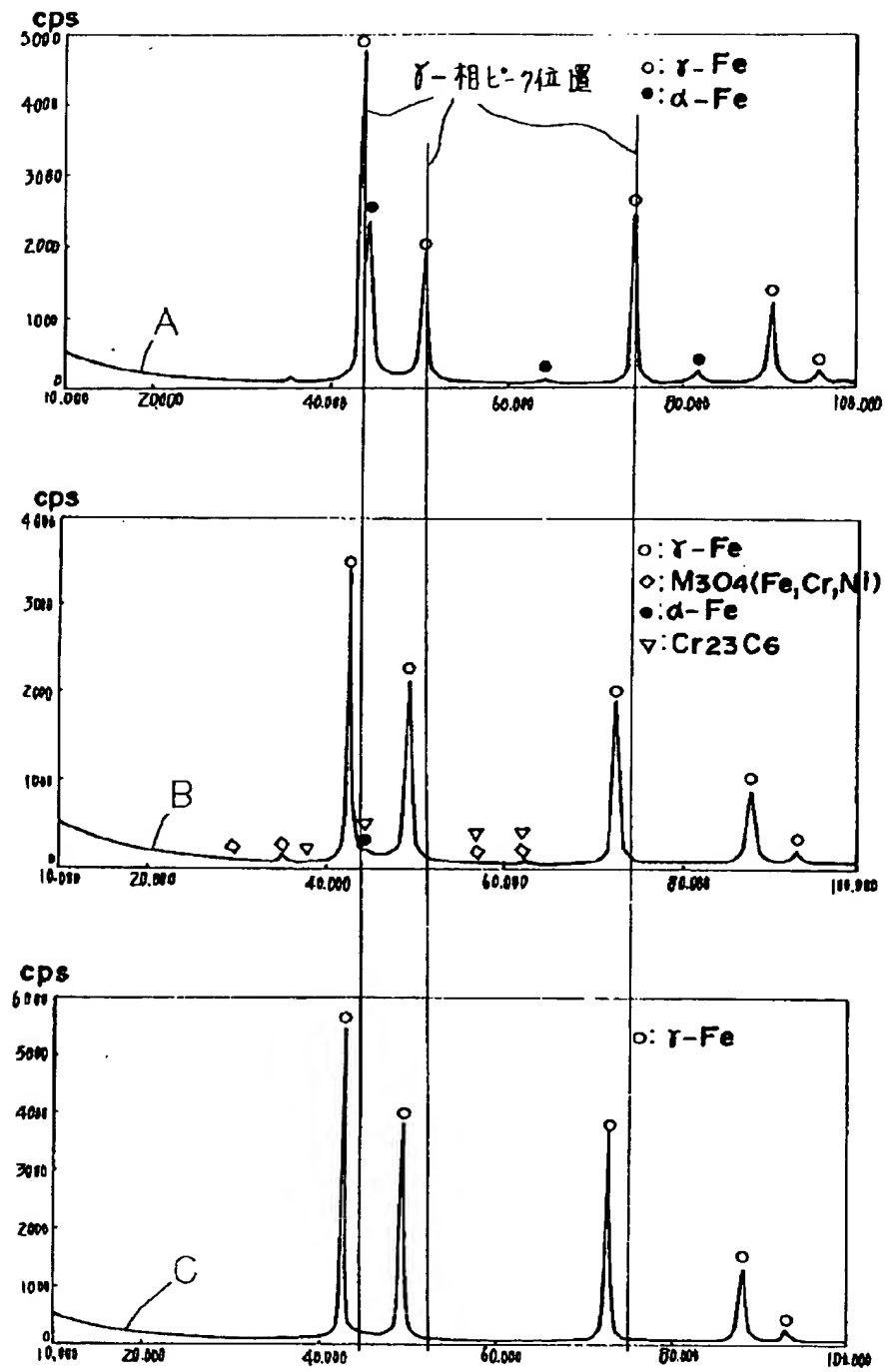


【図5】

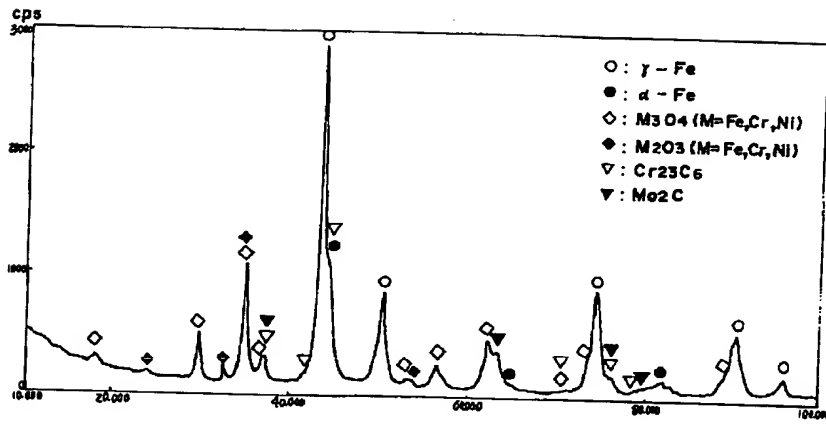


(D)

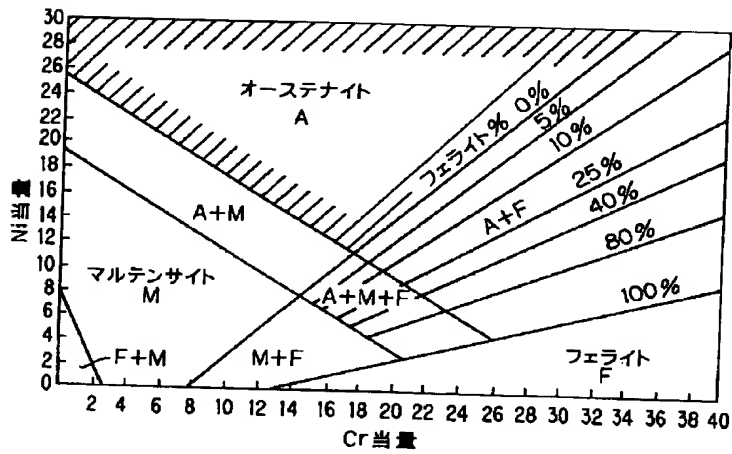
【図2】



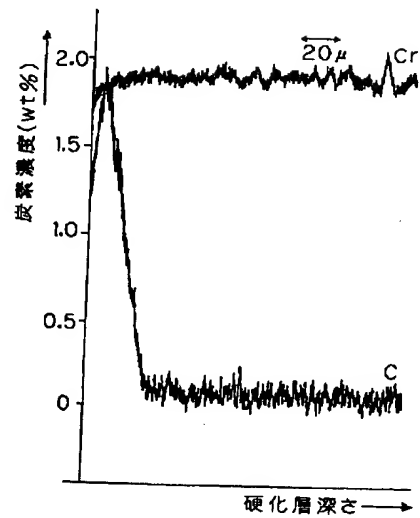
【図3】



【図4】

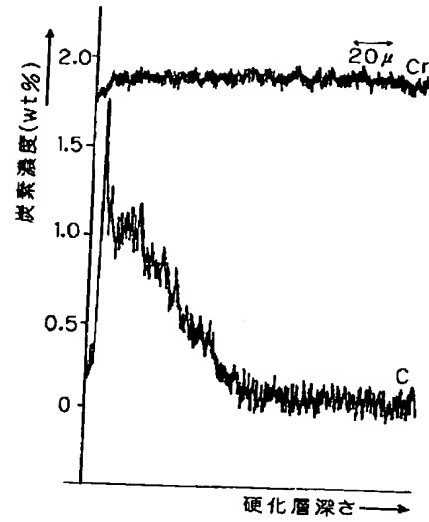


【図6】



(E)

【図7】



(F)